

# LIGHT EMITTING COMPONENT COMPRISING ORGANIC LAYERS

**Publication number:** WO0241414

**Publication date:** 2002-05-23

**Inventor:** PFEIFFER MARTIN (DE); LEO KARL (DE);  
BLOCHWITZ-NIEMOTH JAN (DE); ZHOU  
XIANG (DE)

**Applicant:** UNIV DRESDEN TECH (DE); PFEIFFER  
MARTIN (DE); LEO KARL (DE); BLOCHWITZ  
NIEMOTH JAN (DE); ZHOU XIANG (DE)

**Classification:**

- **international:** H01L51/50; H01L51/50; (IPC1-7): H01L51/20

- **European:** H01L51/50E; H01L51/50G2; H01L51/50K

**Application number:** WO2001DE04422 20011120

**Priority number(s):** DE20001058578 20001120

**Also published as:**

US7074500 (B2)  
US2004062949 (A1)  
EP1336208 (A0)  
DE10058578 (A1)  
CN1475035 (A)

more >>

**Cited documents:**

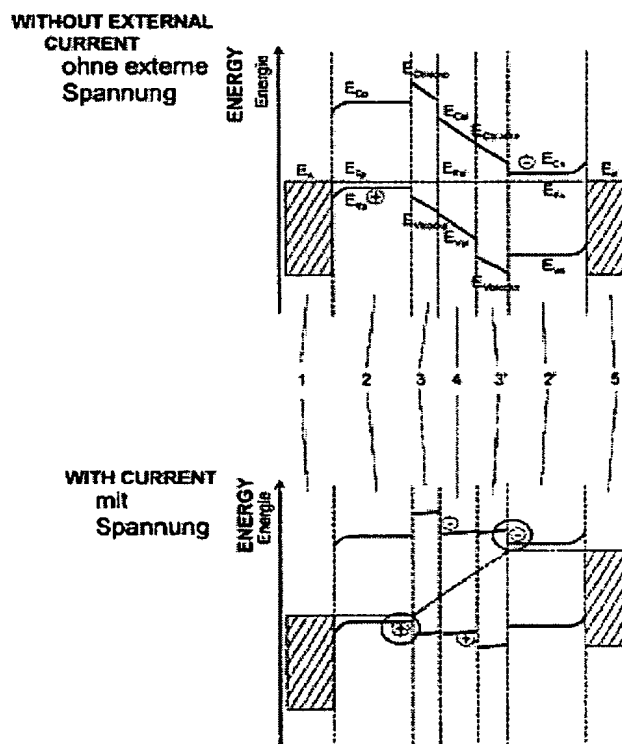
EP1017118  
US5093698  
XP000754421  
XP000774933  
XP000802711

more >>

**Report a data error here**

**Abstract of WO0241414**

The invention relates to a light emitting component comprising organic layers, in particular to an organic light emitting diode. The component consists of at least one doped charge carrier transport layer (2), a light emitting layer (4) and contact layers (1, 5) and is characterised in that a blocking layer (3; 3') consisting of an organic material is provided between the charge carrier transport layer (2, 2') and the light emitting layer (4). According to the invention, the energy levels of the charge carrier transport layer are chosen in such a way that efficient doping is possible and the blocking layer nevertheless ensures that non-radiating recombination processes on the interface with the emitting layer are prevented.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/41414 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **H01L 51/20**

[DE/DE]; Dezernat 5, SG 5.1, Mommsenstrasse 13, 01069  
Dresden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/DE01/04422**

(22) Internationales Anmeldedatum:  
20. November 2001 (20.11.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PFEIFFER, Martin**  
[DE/DE]; Scharfenberger Str. 1, 01139 Dresden (DE).  
**LEO, Karl** [DE/DE]; Hermannstr. 5, 01219 Dresden (DE).  
**BLOCHWITZ-NIEMOTH, Jan** [DE/DE]; Louisenstr.  
8, 01099 Dresden (DE). **ZHOU, Xiang** [CN/DE]; Acker-  
mannstr. 19, 01217 Dresden (DE).

(25) Einreichungssprache: **Deutsch**

(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**

(30) Angaben zur Priorität:  
100 58 578.7 20. November 2000 (20.11.2000) **DE**

(74) Gemeinsamer Vertreter: **TECHNISCHE UNIVER-  
SITÄT DRESDEN**; SENDER, Frank, Dezernat 5, SG  
5.1, 01062 Dresden (DE).

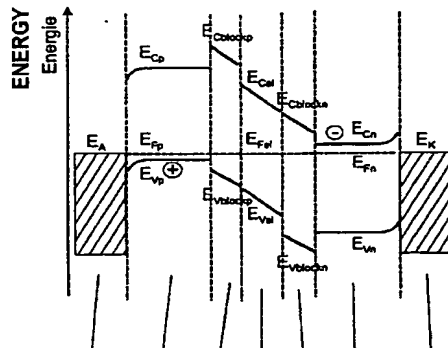
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

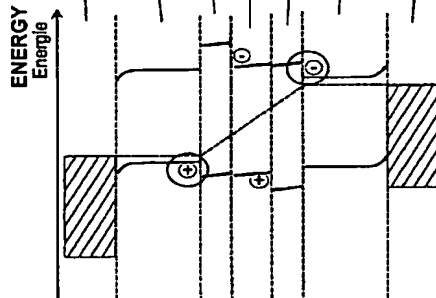
(54) Title: **LIGHT EMITTING COMPONENT COMPRISING ORGANIC LAYERS**

(54) Bezeichnung: **LICHTEMITTIERENDES BAUELEMENT MIT ORGANISCHEN SCHICHTEN**

WITHOUT EXTERNAL  
CURRENT  
ohne externe  
Spannung



WITH CURRENT  
mit  
Spannung



(57) Abstract: The invention relates to a light emitting component comprising organic layers, in particular to an organic light emitting diode. The component consists of at least one doped charge carrier transport layer (2), a light emitting layer (4) and contact layers (1, 5) and is characterised in that a blocking layer (3; 3') consisting of an organic material is provided between the charge carrier transport layer (2, 2') and the light emitting layer (4). According to the invention, the energy levels of the charge carrier transport layer are chosen in such a way that efficient doping is possible and the blocking layer nevertheless ensures that non-radiating recombination processes on the interface with the emitting layer are prevented.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere eine organische Leuchtdiode. Das Bauelement besteht aus wenigstens einer dotierten Ladungsträgertransportschicht (2), einer lichtemittierenden Schicht (4) und Kontaktschichten (1, 5) und ist dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Ladungsträgertransportschicht (2, 2') und der lichtemittierenden Schicht (4) eine Blockschicht (3; 3') aus einem organischen Material vorgesehen ist. Die Energieniveaus der Ladungsträgertransportschicht sind erfindungsgemäss so gewählt, dass eine effiziente Dotierung möglich ist und die Blockschicht sorgt dafür, dass trotzdem das Auftreten nichtstrahlender Rekombinationsprozesse an der Grenzfläche zur emittierenden Schicht vermieden wird.

WO 02/41414 A1



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten****Beschreibung**

- 5 Die Erfindung betrifft ein Licht emittierendes Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere eine organische Leuchtdiode nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Organische Leuchtdioden sind seit der Demonstration niedriger Betriebsspannungen von Tang et al. 1987 [C.W. Tang et al. Appl. Phys. Lett. 51 (12), 913 (1987)] aussichtsreiche  
10 Kandidaten für die Realisierung großflächiger Displays. Sie bestehen aus einer Reihenfolge dünner (typischerweise 1nm bis 1µm) Schichten aus organischen Materialien, welche bevorzugt im Vakuum aufgedampft oder in ihrer polymeren Form aufgeschleudert werden. Nach elektrischer Kontaktierung durch Metallschichten bilden sie vielfältige elektronische oder optoelektronische Bauelemente, wie z.B. Dioden, Leuchtdioden, Photodioden und  
15 Transistoren, die mit ihren Eigenschaften den etablierten Bauelementen auf der Basis anorganischer Schichten Konkurrenz machen.

Im Falle der organischen Leuchtdioden (OLEDs) wird durch die Injektion von Ladungsträgern (Elektronen von der einen, Löcher von der anderen Seite) aus den Kontakten  
20 in die anschließenden organischen Schichten infolge einer äußeren angelegten Spannung, der folgenden Bildung von Exzitonen (Elektron-Loch-Paaren) in einer aktiven Zone und der strahlenden Rekombination dieser Exzitonen, Licht erzeugt und von der Leuchtdiode emittiert.

25 Der Vorteil solcher Bauelemente auf organischer Basis gegenüber den konventionellen Bauelementen auf anorganischer Basis (Halbleiter wie Silizium, Galliumarsenid) besteht darin, dass es möglich ist, sehr großflächige Elemente herzustellen, also große Anzeigeelemente (Bildschirme, Screens). Die organischen Ausgangsmaterialien sind gegenüber den anorganischen Materialien relativ billig (geringer Material- und  
30 Energieaufwand). Obendrein können diese Materialien aufgrund ihrer gegenüber anorganischen Materialien geringen Prozeßtemperatur auf flexible Substrate aufgebracht werden, was eine ganze Reihe von neuartigen Anwendungen in der Display- und Beleuchtungstechnik eröffnet.

Der prinzipielle Aufbau eines solchen Bauelementes stellt eine Anordnung aus einer oder

mehrerer der folgenden Schichten dar:

1. Träger, Substrat,
2. Basiselektrode, löcherinjizierend (Pluspol), meist transparent,
3. Löcher injizierende Schicht,
- 5 4. Löcher transportierende Schicht (HTL),
5. Licht emittierende Schicht (EL),
6. Elektronen transportierende Schicht (ETL),
7. Elektronen injizierende Schicht,
8. Deckelektrode, meist ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit, elektroneninjizierend
- 10 (Minuspol),
9. Kapselung, zum Ausschluß von Umwelteinflüssen.

Dies ist der allgemeinste Fall, meistens werden einige Schichten weggelassen (außer 2., 5. und 8.), oder aber eine Schicht kombiniert in sich mehrere Eigenschaften.

- 15 Aus der US 5,093,698 ist es bekannt, die löcherleitende und/oder die elektronenleitende Schicht mit anderen organischen Molekülen zu dotieren, um deren Leitfähigkeit zu erhöhen. Die weitere Forschung hat aber diesen Ansatz nicht mehr verfolgt.

Weitere bekannte Ansätze zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von OLEDs (also vor allem Betriebsspannung und Lichtemissionseffizienz) sind:

- 1) die lichtemittierende Schicht zu verbessern (neuartige Materialien) [Hsieh et al. US 5,674,635],
- 2) die lichtemittierende Schicht aus einem Matrixmaterial und einem Dotanden aufzubauen, wobei ein Energieübertrag von der Matrix zum Dotand stattfindet und die strahlende
- 25 Rekombination der Exzitonen allein auf dem Dotanden stattfindet [Tang et al. US 4,769,292, US 5,409,783, H. Vestweber, W. Rieß: „Highly efficient and stable organic light-emitting-diodes“, in „Synthetic Metal“ 91 (1997), pp. 181-185],
- 3) Polymere (aufschleuderbar) oder niedrigmolekulare (aufdampfbar) Stoffe, welche mehrere günstige Eigenschaften (Leitfähigkeit, Schichtbildung) in sich vereinen, bzw.
- 30 diese aus Mischung von verschiedenen Materialien herzustellen (vor allem im Falle der polymeren Schichten) [Mori et al. US 5,281,489],
- 4) die Injektion von Ladungsträgern in die organischen Schichten zu verbessern, indem mehrere Schichten mit stufenweiser Abstimmung ihrer Energielagen verwendet werden, oder entsprechende Mischungen aus mehreren Substanzen verwendet werden [Fujii et al.

US 5,674,597, US 5,601,903, Sato et al. US 5,247,226, Tominaga et al. Appl. Phys. Lett. 70 (6), 762 (1997), Egusa et al. US 5,674,597],

- 5) die Transporteigenschaften der Transportschichten zu verbessern, indem der Transportschicht eine besser geeignetes Material beigemischt wird. Dabei findet der Transport z.B. in der Löcherschicht auf den Dotanden / der Beimischung statt (im Unterschied zur oben erwähnten Dotierung, bei der der Transport der Ladungsträger auf den Molekülen des Matrixmaterials stattfindet [Y. Hamada et al. EP 961 330 A2].

Im Unterschied zu Leuchtdioden auf Basis anorganischer Materialien, die in der Praxis schon seit langer Zeit breite Anwendung finden, müssen die organischen Bauelemente bisher bei erheblich höheren Spannungen betrieben werden. Die Ursache dafür liegt in der schlechten Injektion von Ladungsträgern aus den Kontakten in die organischen Schichten und in der vergleichsweise schlechten Leitfähigkeit und Beweglichkeit der Ladungsträgertransportschichten. An der Grenzfläche Kontaktmaterial/Ladungsträgertransportschicht bildet sich eine Potentialbarriere aus, welche für eine erhebliche Erhöhung der Betriebsspannung sorgt. Abhilfe könnte die Verwendung von Kontaktmaterialien mit höherem Energieniveau (= geringere Austrittsarbeit) zur Injektion von Elektronen in die angrenzende organische Schicht, so wie es in US 5,093,698 schematisch dargestellt ist, oder Kontaktmaterialien mit noch niedrigeren Energieniveaus (höheren Austrittsarbeiten) zur Injektion von Löchern in eine angrenzende organische Schicht, schaffen. Im ersten Fall spricht die extreme Instabilität und Reaktivität der entsprechenden Metalle dagegen, im zweiten Fall die geringe Transparenz dieser Kontaktmaterialien. In Praxi wird daher zur Zeit fast ausschließlich Indium-Zinn-Oxid (ITO) als Injektionskontakt für Löcher eingesetzt (ein transparenter entarteter Halbleiter), dessen Austrittsarbeit aber immer noch zu gering ist. Für die Elektroneninjektion kommen Materialien wie Aluminium (Al), Al in Kombination mit einer dünnen Schicht Lithiumfluorid (LiF), Magnesium (Mg), Kalzium (Ca) oder eine Mischschicht aus Mg und Silber (Ag) zum Einsatz.

In US 5,093,698 ist die Verwendung von dotierten Ladungsträgertransportschichten (p-Dotierung der HTL durch Beimischung von akzeptorartigen Molekülen, n-Dotierung der ETL durch Beimischung von donatorartigen Molekülen) beschrieben. Unter Dotierung in diesem Sinne ist gemeint, dass durch die Beimischung der Dotiersubstanzen in die Schicht die Gleichgewichtsladungsträgerkonzentration in dieser Schicht erhöht wird, verglichen mit den reinen Schichten aus einer der zwei beteiligten Substanzen, was sich in einer verbesserten

Leitfähigkeit und besseren Ladungsträgerinjektion aus den angrenzenden Kontaktschichten in diese Mischschicht äußert. Der Transport der Ladungsträger findet dann immer noch auf den Matrixmolekülen statt. Nach US 5,093,698 werden die dotierten Schichten als Injektionsschichten an der Grenzfläche zu den Kontaktmaterialien verwendet, dazwischen  
5 (oder bei der Verwendung nur einer dotierten Schicht, nächstens zum anderen Kontakt) befindet sich die lichtemittierende Schicht. Aufgrund der durch Dotierung erhöhten Gleichgewichtsladungsträgerdichte und der damit verbundenen Bandverbiegung wird die Ladungsträgerinjektion erleichtert. Die Energielagen der organischen Schichten (HOMO-  
highest occupied molecular orbital oder hochenergetischste Valenzbandenergie, LUMO-  
lowest unoccupied molecular orbital oder niederenergetischste Leitungsbandenergie) sollen  
10 nach US 5,093,698 so beschaffen sein, daß sowohl Elektronen aus der ETL als auch Löcher aus der HTL ohne weitere Barriere in die EL injiziert werden können, was eine sehr hohe Ionisationsenergie des HTL-Materials und eine sehr geringe Elektronenaffinität des ETL-Materials erfordert. Derartige Materialien sind aber nur schwer dotierbar, da extrem starke  
15 Akzeptoren bzw. Donatoren benötigt würden, so dass diese Bedingungen mit in der Realität zur Verfügung stehenden Materialien nicht auf beiden Seiten vollständig erfüllt werden können. Verwendet man nun HTL- bzw. ETL-Materialien, die diese Bedingung nicht erfüllen, kommt es bei angelegter Spannung zu einer Akkumulation von Ladungsträgern in den Transportschichten an den Grenzflächen zur emittierenden Schicht (EL). Eine derartige  
20 Akkumulation begünstigt prinzipiell die nichtstrahlende Rekombination der Exzitonen an der Grenzfläche, z.B. durch die Bildung von Exzipleken (diese bestehen aus einem Ladungsträger in der HTL bzw. ETL und dem entgegengesetzten Ladungsträger in der EL). Solche Exzipleke rekombinieren überwiegend nicht-strahlend, so dass die Exziplexbildung einen nichtstrahlenden Rekombinationsmechanismus darstellt. Das Problem der Exziplexbildung  
25 verschärft sich zusätzlich, wenn man dotierte HTLs bzw. ETLs verwendet, da in dotierten Materialien die Debysche Abschirmlänge sehr gering ist und damit sehr hohe Ladungsträgerdichten direkt an der Grenzfläche auftreten. Außerdem können Dotanden in unmittelbarer Nachbarschaft der EL zu einer Löschung der Fluoreszenz z.B. durch Förstertransfer führen.

30

Blockschichten in OLEDs zur Verbesserung der Ladungsträgerbalance in der jeweiligen lichtemittierenden Schicht sind aus der Literatur bekannt. Deren Funktion besteht darin, Ladungsträger am Verlassen der lichtemittierenden Schicht zu hindern. Im Falle der Elektronen in der Emitterschicht ist also die Bedingung, dass das LUMO der

- Elektronenblockschicht (welche sich zwischen der Emitter- und der Löchertransportschicht befindet) deutlich über dem LUMO der Emitterschicht liegt und die Blockschicht so dick ausgeführt sein muss, dass kein Tunneln von Elektronen in die darauffolgende Löchertransportschicht mehr stattfinden kann. Für die Löcher aus der Emitterschicht gilt die
- 5 selbe Argumentation mit den Energien der HOMOs. Beispiele hierfür sind zu finden in: M.-J. Yang and T. Tsutsui: „Use of Poly(9-vinylcarbazole) as host material of Iridium complexes in high-efficiency organic light-emitting devices“ in „Jpn. J. Appl. Phys.“ 39 (2000), Part2, No. 8A, pp. L828-L829; R.S. Deshpande et al. „White-light-emitting organic electroluminescent devices based on interlayer sequential energy transfer“ in „Appl. Phys. Lett.“ 75 (1999) 7, pp.
- 10 888-890; M. Hamaguchi and K. Yoshino: „Color-variable emission in multilayer ploymer electroluminescent devices containing electron-blocking layer“ in „Jpn. J. Appl. Phys.“ 35 (1996), Part1, No. 9A, pp. 4813-4818. Für die Herstellung von speziell blauen OLEDs ist die Auswahl passender Blockschichten und damit die Einschränkung der möglichen Emissionszonen von besonderer Bedeutung.
- 15 Hinweise auf Exziplexbildung zwischen organischen Emitttermaterialien und undotierten Transportmaterialien mit niedriger Ionisationsenergie finden sich in: K. Itano et al.: „Exciplex formation at the organic solid-stat interface: yellow emission in organic light-emitting diodes using green-fluorescent tris(8-Quinolinolato)aluminium and hole-transporting molecular materials with low ionization potentials“ in „Appl. Phys. Lett.“ 72 (1998) 6, pp. 636-638;
- 20 T. Noda et al. „A blue-emitting organic electroluminescent device using a novel emitting amorphous molecular material, 5,5 '-bis(Dimesitylboryl)-2,2 '-bithiophene“ in „Adv. Mater.“ 11 (1999) 4, pp. 283-285. In letzterem wird der Einsatz einer Blockschicht zur Verminderung dieses Effektes vorgestellt, allerdings nicht in Zusammenhang mit dotierten Transportschichten. Das prinzipielle Dilemma, daß Materialien mit tief liegendem HOMO
- 25 schwer p-dotierbar sind, Materialien mit hoch liegendem HOMO aber an der Grenzfläche zur emittierenden Schicht Exziplexbildung begünstigen, wurde von der Fachliteratur bisher nicht erkannt. Dementsprechend finden sich auch keine Patente, die Lösungen für dieses Problem vorschlagen.
- 30 Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Licht emittierendes Bauelement auf Basis dotierter Ladungsträgertransportschichten anzugeben, das mit einer verringerten Betriebsspannung betrieben werden kann und eine erhöhte Lichtemissionseffizienz aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe in Verbindung mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1



genannten Merkmalen dadurch gelöst, dass zwischen der dotierten Ladungsträgertransportschicht und der Licht emittierenden Schicht eine Blockschicht aus einem organischen Material vorgesehen ist wobei die Blockschicht so beschaffen ist, dass das Auftreten von nicht-strahlenden Rekombinationskanälen, insbesondere durch Exziplexbildung an der Grenzfläche zur Emitterschicht verhindert wird. Vorzugsweise wird das Bauelement  
 5 dadurch realisiert, dass die Energielagen der Blockschichten, Ladungsträgertransportschichten und Emitterschichten wie folgt aneinander angepasst sind (siehe Bezugszeichenliste und Skizze 3):

- a) Bedingung für p-dotierte Löchertransportschicht (2) und löcherseitige Blockschicht (3):  
 10  $E_{Vp} > E_{Vblockp}$  (höchstes besetztes molekulares Energieniveau (im Valenzband, HOMO) der Injektions- und Transportschicht für Löcher > HOMO Energie der löcherseitigen Blockschicht),
  - b) Bedingung für n-dotierte Elektronentransportschicht (2') und elektronenseitige Blockschicht (3'):  
 15  $E_{Cn} < E_{Cblockn}$  (niedrigstes unbesetztes molekulares Energieniveau (Leitungsband bzw. LUMO) der Injektions- und Transportschicht für Elektronen < LUMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht),
  - c) Bedingung für löcherseitige Blockschicht (3) und emittierende Schicht (4):  
 $E_{Vblockp} - E_{Vei} < 0,3\text{eV}$  (HOMO Energie der löcherseitigen Blockschicht - HOMO Energie der  
 20 lichtemittierenden Schicht < 0.3eV),
  - d) Bedingung für elektronenseitige Blockschicht (3') und emittierende Schicht (4):  
 $E_{Cblockn} - E_{Cei} > -0,3\text{eV}$  (LUMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht - LUMO Energie der lichtemittierenden Schicht > -0.3eV).
- Dabei sollen die Abweichungen von den genannten Werten immer einige kT bei  
 25 Betriebstemperatur des Bauelementes entsprechend können (mit einige kT ist bis zu 5kT gemeint, also ca.  $5 \cdot 25\text{meV}$  bei Raumtemperatur).

Die Ladungsträgertransportschicht ist durch eine Beimischung einer organischen oder anorganischen Substanz (Dotand) dotiert. Die energetische Lage des  
 30 Majoritätsladungsträgertransportzustandes wird dabei so gewählt, dass bei dem gegebenen Dotanden eine effiziente Dotierung möglich ist (möglichst vollständiger Ladungsübertrag von Matrix auf Dotanden). Die Blockschicht befindet sich erfindungsgemäß zwischen der Ladungsträgertransportschicht und einer lichtemittierenden Schicht des Bauelementes, in welcher die Umwandlung der elektrischen Energie der durch Stromfluß durch das Bauelement

injizierten Ladungsträger in Licht stattfindet. Die Substanzen der Blockschichten werden erfindungsgemäß so gewählt, daß bei angelegter Spannung (in Richtung der Betriebsspannung) aufgrund ihrer Energieniveaus keine Akkumulation von Majoritätsladungsträger (HTL-Seite: Löcher, ETL-Seite: Elektronen) in der Blockschicht an der Grenzfläche zur emittierenden Schicht auftritt. Um diese Bedingung gleichzeitig mit der Forderung nach effizienter Dotierbarkeit zu realisieren, wird eine energetische Barriere für die Injektion von Ladungsträgern aus der Transportschicht in die Blockschicht in Kauf genommen.

- Dieser Ansatz unterscheidet sich insofern deutlich von dem im Patent Ogura et al. EP 1017118A2 dargestellten: Keine der in diesem Patent aufgelisteten Ausführungsbeispiele erfüllt obige Bedingungen. Dementsprechend sind auch die dort erwähnten Leuchtdioden sowohl im Bezug auf die Betriebsspannung als auch auf die Effizienz deutlich schlechter als die von uns angegebenen Ausführungsbeispiele. Die im Patent EP 1017118A2 vorgeschlagene Blockschicht dient nur zur Verhinderung der Injektion von Minoritätsladungsträgern. Diese Funktion kann von der von uns vorgeschlagenen Blockschicht auch erfüllt werden, sie sollte also zusätzlich die Bedingung erfüllen, daß die Minoritätsladungsträger effizient an der Grenzschicht Licht emittierende Schicht/Blockschicht aufgehalten werden. In einer vorzugsweisen Ausführung des Bauelementes genügen die Energieniveaus der Blockschichten und der Emitterschicht daher folgenden Bedingungen:
- a) Bedingung für löcherseitige Blockschicht (3) und emittierende Schicht (4):  
 $E_{\text{Cblockp}} > E_{\text{Cel}}$  (LUMO Energie der löcherseitigen Blockschicht > LUMO Energie der lichtemittierenden Schicht),
  - b) Bedingung für elektronenseitige Blockschicht (3') und emittierende Schicht (4):  
 $E_{\text{Vblockn}} < E_{\text{Vel}}$  (HOMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht < HOMO Energie der lichtemittierenden Schicht).

- Weiterhin vorteilhaft für ein Bauelement dieses Patentos ist es, daß die Bandlücke der dotierten Transportschichten so groß gewählt ist, daß eine Injektion von Minoritätsladungsträgern aus der emittierenden Schicht in die dotierte Transportschicht selbst dann nicht möglich ist, wenn die Blockschicht so dünn ist, daß sie durchtunnelt werden kann. Dies wird erfindungsgemäß dadurch realisiert daß folgende Bedingungen erfüllt sind:
- a) Bedingung für p-dotierte Löchertransportschicht (2) und emittierende Schicht (4):  
 $E_{\text{Cp}} > E_{\text{Cel}}$  (LUMO der Injektions- und Transportschicht für Löcher > LUMO Energie der lichtemittierenden Schicht),

b) Bedingung für elektronenseitige Blockschicht (2') und emittierende Schicht (4):

$E_{Vn} < E_{Vei}$  (HOMO Energie der Injektions- und Transportschicht für Elektronen < HOMO Energie der lichtemittierenden Schicht).

5 Eine vorteilhafte Ausführung einer Struktur einer erfindungsgemäßen OLED beinhaltet folgende Schichten:

1. Träger, Substrat,
2. Basiselektrode, löcherinjizierend (Anode=Pluspol), vorzugsweise transparent,
3. p-dotierte Löcher injizierende und transportierende Schicht,
- 10 4. löcherseitige Blockschicht (typischerweise dünner als p-dotierte Schicht aus Pkt. 3) aus einem Material,  
dessen Bandlagen zu den Bandlagen der sie umgebenden Schichten passt,
5. lichtemittierende Schicht,
6. dünnere elektronenseitige Blockschicht aus einem Material dessen Bandlagen zu den
- 15 Bandlagen der sie umgebenden Schichten passt,
7. hoch n-dotierte Elektronen injizierende und transportierende Schicht,
8. Deckelektrode, meist ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit, elektroneninjizierend (Kathode=Minuspole),
9. Kapselung, zum Ausschluß von Umwelteinflüssen.

20

Die Substanzen der Blockschichten werden erfindungsgemäß so gewählt, dass sie bei angelegter Spannung (in Richtung der Betriebsspannung) aufgrund ihrer Energieniveaus effizient Ladungsträger in die lichtemittierende Schicht (EL) injizieren können und an der Grenzfläche zur EL nichtstrahlende Rekombinationsprozesse wie Exziplexbildung

25 unwahrscheinlich sind, Ladungsträger aus der EL aber nicht in die genannte zweite Schicht injiziert werden können. Das bedeutet, daß die Substanzen der Blockschichten erfindungsgemäß so gewählt werden, daß sie bei angelegter Spannung (in Richtung der Betriebsspannung) aufgrund ihrer Energieniveaus die Majoritätsladungsträger (löcherseitig: Löcher, elektronenseitig: Elektronen) überwiegend an der Grenzschicht dotierte

30 Ladungsträgertransportschicht/Blockschicht aufhalten, aber die Minoritätsladungsträger effizient an der Grenzschicht lichtemittierende Schicht / Blockschicht aufhalten.

Es ist auch im Sinne der Erfindung, wenn nur eine Blockschicht Verwendung findet, weil die Bandlagen der injizierenden und transportierenden Schicht und der Lichtemissionsschicht

bereits auf einer Seite zueinander passen. Auch kann unter Umständen nur eine Seite (löcher- oder elektronenleitende) dotiert sein. Des weiteren können die Funktionen der Ladungsträgerinjektion und des Ladungsträgertransports in den Schichten 3 und 7 auf mehrere Schichten aufgeteilt sein, von denen mindestens eine dotiert ist. Die molaren Dotierungskonzentrationen liegen typischerweise im Bereich von 1:10 bis 1:10000. Falls die Dotanden wesentlich kleiner sind als die Matrixmoleküle, können in Ausnahmefällen auch mehr Dotanden als Matrixmoleküle in der Schicht sein (bis 5:1). Die Dotanden können organisch oder anorganisch sein. Typische Schichtdicken für die Blockschichten liegen im Bereich 1 nm bis 20 nm, können unter Umständen aber auch dicker sein. Typischerweise sind die Blockschichten dünner als ihre entsprechenden angrenzenden dotierten Schichten. Die Schichtdicken der Blockschichten müssen groß genug sein, um Exziplexbildung zwischen den geladenen Molekülen der Substanzen in den entsprechend angrenzenden Mischschichten und den geladenen Molekülen der elektrolumineszierenden Schicht und Lumineszenzlöschung durch die Dotanden selbst zu verhindern.

15

Zusammenfassend läßt sich die erfindungsgemäße Leistung wie folgt beschreiben: Um ein organisches Transportmaterial (hier nur erläutert für die Löcherseite, die Elektronenseite folgt analog mit Austausch der Begriffe HOMO und LUMO) effizient p-dotieren zu können, muss dessen Ionisationspotential relativ klein sein, wodurch sich ein großer HOMO- Abstand zwischen der Transportschicht und der Emitterschicht ergibt. Eine Folge der effizienten Dotierung ist, daß alle Dotanden vollständig ionisiert in der Schicht vorliegen (im Falle der p-Dotierung sind die Dotanden, die Akzeptoren, alle negativ geladen). Daher ist keine Elektroneninjektion aus der Emitterschicht zu den Dotanden der Transportschicht mehr möglich. Auf diesen bei effizienter Dotierung nicht mehr existenten Nachteil, nämlich ungeladene Dotanden in der Transportschicht, wird im Patent Ogura et al. EP 1017118A2 eingegangen. Dort wird er durch Blockschichten zur Verhinderung der Injektion von Elektronen aus der Emitterschicht in die Löchertransportschicht gelöst.

Im Gegensatz dazu kann in der hier vorgeschlagenen Lösung die Blockschicht extrem dünn gewählt werden, da sie hauptsächlich Exziplexbildung verhindern soll, aber keine Tunnelbarriere für Ladungsträger darstellen muss (im Unterschied zu Patent Ogura et al. EP 1017118A2).

30

Die Erfindung wird nachfolgend an Hand von Ausführungsbeispielen noch näher erläutert. In den Zeichnungen zeigen:

Bild 1 eine theoretisch ideale dotierte OLED Struktur

Bild 2 eine in der Praxis vorhandene dotierte OLED ohne Blockschicht

Bild 3 eine dotierte OLED mit Blockschichten

5 Bild 4 eine nur auf der Löcherseite dotierte OLED mit dortiger Blockschicht

In Bild 1 ist eine theoretisch ideale Struktur dargestellt, bestehend aus einer Anode ( $E_A$ ), einer hoch p-dotierten Löcherinjektions- und Transportschicht ( $E_{Vp}$ ,  $E_{Cp}$ ,  $E_{Fp}$ ), einer elektrolumineszierenden Schicht ( $E_{Vel}$ ,  $E_{Cel}$ ,  $E_{Fel}$ ), einer hoch n-dotierten elektroneninjizierenden und transportierende Schicht ( $E_{Vn}$ ,  $E_{Cn}$ ,  $E_{Fn}$ ) und einer Kathode. Mit angelegter Spannung (Anode positiv gepolt) werden Löcher aus der Anode und Elektronen aus der Kathode in Richtung lichtemittierende Schicht injiziert. Da für Löcher an der Grenzfläche p-dotierter Schicht zur lichtemittierenden Schicht keine Barriere auftritt ( $E_{Vp} > E_{Vel}$ ), und für Elektronen an der Grenzfläche n-dotierter Schicht zur lichtemittierenden Schicht ebenfalls nicht ( $E_{Cn} > E_{Cel}$ ), sowie an den Grenzflächen lichtemittierende Schicht zur p-dotierten bzw. n-dotierten Schicht für Elektronen resp. Löcher eine hohe Barriere besteht ( $E_{Cel} < E_{Cp}$  bzw.  $E_{Vel} > E_{Vn}$ ), sammeln sich die Ladungsträger (Elektronen und Löcher) in der lichtemittierenden Schicht, wo sie effizient Exzitonen bilden und strahlend rekombinieren können. In der Realität sind Schichtkombinationen mit den oben genannten Parametern bis heute nicht zu finden und werden vielleicht nie gefunden werden, da diese Schichten eine Vielzahl von teilweise widerstrebenden Eigenschaften in sich vereinigen müssen. Eine realisierbare Schichtstruktur sieht wie in Bild 2 (schematische Bandlagen) angegeben aus.

Der bisher beste bekannte organische Akzeptor zur p-Dotierung organischer Materialien (Tetra-fluoro-tetracyano-chinodimethan  $F_4$ -TCNQ) kann aufgrund seiner Bandlage  $E_{Cpdot}$  Materialien mit einer Valenzbandlage von ca.  $E_{Vp} = -5.0 \dots -5.3 \text{ eV}$  effizient dotieren. Das meistverwendete Material zur Erzeugung von Elektrolumineszenz, Aluminium-tris-quinolate ( $Alq_3$ ) hat eine Valenzbandlage von  $E_{Vel} = -5.65 \text{ eV}$ . Somit werden die in der p-dotierten Schicht geleiteten Löcher an der Grenzfläche zur elektrolumineszierenden Schicht geblockt ( $E_{Vp} > E_{Vel}$ ). Das gleiche gilt für die Grenzfläche zwischen n-dotierter und lichtemittierender Schicht ( $E_{Cn} < E_{Cel}$ ), da das Leitungsband eines grünen oder blauen Emitttermaterials sehr weit vom Valenzband entfernt ist (große Bandlücke  $E_{Cel} - E_{Vel}$ ). Um aber überhaupt noch eine gute Konversionseffizienz zu erreichen, müssen die Bandlagen am Übergang lichtemittierender Schicht zur p-leitenden Schicht für Elektronen und

lichtemittierender Schicht zur n-leitenden Schicht für Löcher noch so beschaffen sein, daß Elektronen bzw. Löcher auch dort effizient geblockt werden ( $E_{\text{Cel}} < E_{\text{Cp}}$  bzw.  $E_{\text{Vel}} > E_{\text{Vn}}$ ), wie zuvor für den theoretisch idealen Fall beschrieben. Damit ergibt es sich aber, daß sich bei angelegter Spannung an den Grenzflächen der dotierten Schichten zur lichtemittierenden Schicht Ladungsträger akkumulieren. Bei Akkumulation entgegengesetzter Ladung auf beiden Seiten einer Grenzfläche treten vermehrt nichtstrahlende Rekombinationsprozesse z.B. durch Bildung von Exziplen auf, was wiederum die Konversionseffizienz von elektrischer in optische Energie verringert. Mit einer LED mit dieser Schichtstruktur kann man also durch Dotierung die Betriebsspannung verringern, aber nur auf Kosten der Effizienz.

10

Erfindungsgemäß wird der Nachteil der bisherigen Strukturen durch OLEDs mit dotierten Injektions- und Transportschichten in Verbindung mit Blockschichten vermieden. Bild 3 zeigt eine entsprechende Anordnung.

Zwischen der löcherinjizierenden und -leitenden Schicht und der lichtemittierenden Schicht befindet sich hierbei eine weitere Schicht, die löcherseitige Blockschicht. Die wichtigsten Bedingungen zur Auswahl dieser Schicht sind:  $E_{\text{Vblockp}} - E_{\text{Vel}} < 0,3\text{eV}$ , damit Löcher an der Grenzfläche löcherleitender Blockschicht / lichtemittierender Schicht nicht geblockt werden. Weiterhin muß gelten:  $E_{\text{Cblockp}} > E_{\text{Cel}}$ , damit Elektronen die lichtemittierende Schicht nicht verlassen können. Analog und mit den selben Argumenten muß auf der Elektronenseite gelten:  $E_{\text{Cblockn}} - E_{\text{Cel}} > -0,3\text{eV}$  und  $E_{\text{Vblockn}} < E_{\text{Vel}}$ . Da für reale Materialien eine effiziente Dotierung nur dann möglich ist, falls  $E_{\text{Vp}} > E_{\text{Vel}}$  und  $E_{\text{Cn}} < E_{\text{Cel}}$  gilt, werden also nun Löcher an der Grenzfläche p-dotierter Schicht - löcherseitiger Blockschicht und an der Grenzfläche lichtemittierender Schicht / elektronenseitiger Blockschicht schwach geblockt, Elektronen an den Grenzflächen n-dotierter Schicht zur elektronenseitigen Blockschicht und lichtemittierenden Schicht zur löcherseitigen Blockschicht. Somit sind die Ladungsträger verschiedener Polarität jeweils durch die Dicke der Blockschichten räumlich getrennt. Da diese Trennung bereits über einige Molekülmonolagen sehr effizient Exziplxbildung verhindert, reicht eine sehr geringe Schichtdicke von einigen nm für die Blockschichten aus. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist, dass sich in unmittelbarer Nähe der Exzitonen in der lichtemittierenden Schicht keine Dotanden mehr befinden, so daß eine Lumineszenzlöschung durch die Dotanden ausgeschlossen ist.

30

Diese Anordnung zeichnet sich durch folgende Vorzüge aus:

- eine hohe Ladungsträgerdichte beider Arten in der lichtemittierenden Schicht bereits bei

- kleinen Spannungen,
- hervorragende Injektion der Ladungsträger von Anode und Kathode in die p- und n-dotierten Ladungsträgertransportschichten,
- hervorragende Leitfähigkeiten in den dotierten Schichten,
- 5 • aufgrund ihrer geringen Dicke nur geringe Spannungsverluste in den Blockschichten,
- keine Bildung von Exziplexen, wegen räumlicher Trennung der Ladungsträger unterschiedlicher Polarität,
- kein Quenching durch Dotanden.

- 10 Dies zusammen führt zu hohen Konversionseffizienzen bei niedriger Betriebsspannung für OLEDs mit dieser Schichtstruktur. Dabei können für die lichtemittierende Schicht auch aus der Literatur bekannte Mischschichten eingesetzt werden, welche die Rekombinationseffizienz der Exzitonen steigern, oder die ebenfalls bekannten phosphoreszierenden Materialsysteme mit ihrer höheren Quanteneffizienz.
- 15 Erfindungsgemäß ist es auch, nur auf einer Seite (Löcher oder Elektronenseite) dotierte Schichten in Kombination mit einer oben beschriebenen Blockschicht (nur einer) zu verwenden (Bild 4).

- Die erfindungsgemäße Schichtfolge führt zwangsläufig zu einer stufenweisen Erhöhung der
- 20 Transportniveaus  $E_A < E_{Vp} < E_{Vblockp}$  auf der Löcherseite bzw. umgekehrt einer stufenweisen Erniedrigung der Transportniveaus  $E_K < E_{Cn} < E_{Cblockn}$  auf der Elektronenseite. Die energetischen Verhältnisse in der erfindungsgemäßen Struktur (wie oben dargelegt) werden aus folgenden Gründen so gewählt: Das Problem der Injektionsbarriere vom Kontakt in die Transportschichten wird durch die Bandverbiegung in den dotierten Schichten und damit
- 25 durch Tunnelinjektion gelöst, so dass die Energieniveaus hierfür weitgehend irrelevant werden. Die Energieniveaus der zu dotierenden Schichten werden aufgrund der begrenzten Stärke der zur Verfügung stehenden Dotanden wie oben beschrieben gewählt, während die Energieniveaus der Blockschichten dazu dienen, die Exziplexbildung zu verhindern.

- 30 Als ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel soll hier eine Lösung angegeben werden, bei der nur auf der Löcherseite die Kombination aus p-dotierter Injektions- und Transportschicht und Blockschicht eingesetzt wird. Die OLED weist folgende Schichtstruktur auf:

1. Anode: Indium-Zinn-Oxid (ITO)
2. p-dotierte Schicht: 100nm Starburst TDATA 50:1 dotiert mit F<sub>4</sub>-TCNQ

3. löcherseitige Blockschicht: 10nm Triphenyldiamin (TPD)
4. elektrolumineszierende und (in diesem Fall) herkömmliche elektronenleitende Schicht:  
65nm Alq3
5. Kathode: 1nm LiF in Kombination mit Aluminium (LiF verbessert die Injektion am  
5 Kontakt).

Die gemischte Schicht (2.) wurde in einem Aufdampfprozeß im Vakuum in Mischverdampfung hergestellt. Prinzipiell können solche Schichten auch durch andere Verfahren hergestellt werden, wie z.B. einem Aufeinanderdampfen der Substanzen mit  
10 anschließender möglicherweise temperaturgesteuerter Diffusion der Substanzen ineinander; oder durch anderes Aufbringen (z.B. Aufschleudern) der bereits gemischten Substanzen im oder außerhalb des Vakuums. Die Blockschicht wurde ebenfalls im Vakuum aufgedampft, kann aber auch anders hergestellt werden, z.B. durch Aufschleudern innerhalb oder außerhalb des Vakuums.

15 Die Energielagen der HOMO und LUMO-Energien betragen:

1. ITO Austrittsarbeit  $E_A \approx -4.6\text{eV}$  (sehr präparationsabhängig)
2. TDATA:  $E_{Vp} = -5.1\text{eV}$ ,  $E_{Cp} \approx -2.6\text{eV}$
3. TPD:  $E_{Vblockp} = -5.4\text{eV}$ ,  $E_{Cblockp} = -2.3\text{eV}$
4. Alq3:  $E_{Vel} = -5.65\text{eV}$ ,  $E_{Cel} = -2.9\text{eV}$
- 20 5. Al:  $E_K = -4.3\text{eV}$

Bei dieser Anordnung sind die Forderungen  $E_{Vblockp} - E_{Vel} < 0,3\text{eV}$  (0.25eV Differenz) und  $E_{Cblockp} > E_{Cel}$  (0.6eV), sowie  $E_{Vp} > E_{Vblockp}$  (0.3eV) erfüllt. In dieser bevorzugten Ausführung liegt das LUMO der Löchertransportschicht (TDATA  $E_{Cp}$ ) deutlich höher (0.3eV) als das LUMO der Emitterschicht (Alq3  $E_{Cel}$ ). Dies ist nicht unbedingt zwingend aber vorteilhaft, um  
25 kein Tunneln der Elektronen aus der Emitterschicht in die Löchertransportschicht durch die dünne Blockschicht hindurch zu ermöglichen. Diese OLED weist bei 3.4V eine Lumineszenz von  $100\text{cd/m}^2$  auf, mit einer Effizienz von  $5\text{cd/A}$ . Mit einer undotierten Schicht TDATA werden  $100\text{cd/m}^2$  erst bei ca. 7.5V erzielt. Bei einer OLED wie oben beschrieben, aber ohne TPD-Blockschicht betragen die Kenndaten: 8V für  $100\text{cd/m}^2$  und eine um den Faktor 10  
30 schlechtere Effizienz!

Dieses Ausführungsbeispiel zeigt, wie wirkungsvoll die Kombination aus dotierter Transportschicht und Blockschicht hinsichtlich der Optimierung von Betriebsspannung und Lichtemissionseffizienz ist.



- Ein weitere erfindungsgemäße Ausführung des Bauelementes besteht darin, dass in die Emitterschicht noch zusätzlich geringere Mengen (0.1-50%) eines Emissionsfarbstoffes gemischt sind (diese Beimischung wird in der Literatur auch als Dotierung – aber keine Dotierung im Sinne dieses Patent – bezeichnet, die Beimischungen daher als
- 5    Emitterdotanden). Dies können z.B. Quinacridone in  $\text{Alq}_3$  im oben genannten Ausführungsbeispiel oder Triplet-Emitter wie  $\text{Ir(ppy)}_3$  (tris(2-phenylpyridine)iridium) in Matrixmaterialien wie TCTA (tris(carbazolyl)-triphenylamine), BCP (Bathocuproine), CBP (dicarbazole-biphenyl) u.ä. sein. Für Triplet-Emitter ist die Konzentration der Emitterdotanden gewöhnlicherweise größer als 1%. Für diese Materialkombinationen muss
- 10   durch die Blockschicht die Exziplexbildung zwischen den Blockschichtmaterialien und den Emitterdotanden verhindert werden. Exziplexbildung aus Elektron-Loch-Paaren auf Molekülen des Blockschichtmaterials und des Matrixmaterials kann also möglich sein, so lange wie die Majoritätsladungsträger direkt (also auch ohne Exziplexbildung aus Elektron-Loch-Paaren auf den Blockschichtmolekülen und den Emitterdotandenmolekülen) in
- 15   Zustände der Emitterdotanden übergehen können, weswegen dann die Exziplexbildung auf Blockschichtmolekülen/Matrixmolekülen verhindert wird. Als energetische Bedingungen für den Anschluss der Blockschichten an die lichtemittierenden Schichten sind daher die Lage der HOMO und LUMO-Niveaus der Emitterdotanden massgeblich:
- a) Bedingung für löcherseitige Blockschicht (3) und emittierende Schicht mit
- 20   Emitterdotanden (4):
- $E_{\text{Vblockp}} - E_{\text{Vdotand}} < 0,3\text{eV}$  (HOMO Energie der löcherseitigen Blockschicht - HOMO Energie des Emitterdotanden in der lichtemittierenden Schicht  $< 0.3\text{eV}$ ),
- b) Bedingung für elektronenseitige Blockschicht (3') und emittierende Schicht mit Emitterdotanden (4):
- 25    $E_{\text{Cblockn}} - E_{\text{Cel}} > -0,3\text{eV}$  (LUMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht - LUMO Energie des Emitterdotanden in der lichtemittierenden Schicht  $> -0.3\text{eV}$ ).

**Bezugszeichenliste**

	$E_A$	Austrittsarbeit der Anode
	$E_{Vp}$	höchstes besetztes molekulares Energieniveau (im Valenzband, HOMO) der
5		Injektions- und Transportschicht für Löcher
	$E_{Cp}$	niedrigstes unbesetztes molekulares Energieniveau (Leitungsband bzw. LUMO) der
		Injektions- und Transportschicht für Löcher
	$E_{Cpdot}$	LUMO Energie des p-dotierenden Materials (Akzeptor)
	$E_{Fp}$	Ferminiveau der p-dotierten Schicht
10	$E_{Vblockp}$	HOMO Energie der löcherseitigen Blockschicht
	$E_{Cblockp}$	LUMO Energie der löcherseitigen Blockschicht
	$E_{Fblockp}$	Ferminiveau der löcherseitigen Blockschicht
	$E_{Vel}$	HOMO Energie der lichtemittierenden Schicht
	$E_{Cel}$	LUMO Energie der lichtemittierenden Schicht
15	$E_{Fel}$	Ferminiveau der lichtemittierenden Schicht
	$E_{Vblockn}$	HOMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht
	$E_{Cblockn}$	LUMO Energie der elektronenseitigen Blockschicht
	$E_{Fblockn}$	Ferminiveau der elektronenseitigen Blockschicht
	$E_{Vn}$	HOMO Energie der Injektions- und Transportschicht für Elektronen
20	$E_{Cn}$	LUMO Energie der Injektions- und Transportschicht für Elektronen
	$E_{Vndot}$	HOMO Energie des n-dotierenden Materials (Donor)
	$E_{Fn}$	Ferminiveau der Injektions- und Transportschicht für Elektronen
	$E_K$	Austrittsarbeit der Kathode
	1 -	Anode
25	2 -	Löchertransportschicht
	2' -	Elektronentransportschicht
	3 -	löcherseitige Blockschicht
	3' -	elektronenseitige Blockschicht
	4 -	lichtemittierende Schicht
30	5 -	Katode
	6 -	elektronentransportierende und lichtemittierende Schicht

**Patentansprüche**

1. Lichtemittierendes Bauelement mit organischen Schichten, insbesondere organische Leuchtdiode, bestehend aus wenigstens einer dotierten Ladungsträgertransportschicht (2), einer Licht emittierenden Schicht (4) und Kontaktschichten (1,5), **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen der Ladungsträgertransportschicht (2) und der lichtemittierenden Schicht (4) eine Blockschicht (3) aus einem organischen Material vorgesehen ist.
2. Bauelement nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauelement besteht aus einer löcherinjizierenden Anode (1), einer Löchertransportschicht (2) zur Löcherleitung aus einer organischen Hauptsubstanz und akzeptorartiger Dotierungssubstanz, einer ersten organischen löcherseitigen Blockschicht (3), einer lichtemittierenden Schicht (4), einer zweiten organischen elektronenseitigen Blockschicht (3'), einer Elektronentransportschicht (2') zur Elektronenleitung aus einer organischen Hauptsubstanz und donatorartiger Dotierungssubstanz, und einer Kathode (5) zur Elektroneninjektion.
3. Bauelement nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Anode (1) und Kathode (5) metallisch sind.
4. Bauelement nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtfolge aus Löchertransportschicht (2), Blockschicht (3) und lichtemittierender Schicht (4) mehrfach vorgesehen ist.
5. Bauelement nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtemittierende Schicht aus mehreren Schichten besteht.
6. Bauelement nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Anode (1) und der Löchertransportschicht (2) und/oder zwischen Elektronentransportschicht (2') und Kathode (5) jeweils eine kontaktverbessernde Schicht vorgesehen ist.
7. Bauelement nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die molare Konzentration der Beimischung in der Löchertransportschicht (2) und/oder in der Elektronentransportschicht (2') im Bereich 1:100.000 bis 5:1 bezogen auf das Verhältnis

Dotierungsmoleküle zu Hauptsubstanzmoleküle liegt.

8. Bauelement nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicken  
Löchertransportschicht (2) und/oder der Elektronentransportschicht (2') und der  
5 Blockschichten (3, 3') im Bereich 0.1nm bis 50µm liegt.
9. Bauelement nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockschicht (3;3')  
dünner als ihre entsprechenden angrenzenden dotierten Schichten ist.
10. Bauelement nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockschicht (3;3')  
hinsichtlich angrenzender Energielagen so bemessen ist, dass die Majoritätsladungsträger  
zum überwiegenden Teil an der Grenzfläche Ladungsträgertransportschicht/Blockschicht  
und die Minoritätsträger an der Grenzfläche lichtemittierende Schicht/Blockschicht  
aufgehalten werden.  
15
11. Bauelement nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der  
Blockschicht (3;3') so bemessen ist, dass die Exziplexbildung zwischen den geladenen  
Molekülen der Substanzen in der entsprechend angrenzenden Transportschicht (2;2') und  
den geladenen Molekülen der elektrolumineszierenden Schicht und Lumineszenzlöschung  
20 durch die Dotanden verhindert wird.
12. Bauelement nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Energieniveaus der  
Schichten wie folgt definiert sind,
  - a)  $E_{Vp}$ ,  $E_{Cp}$ : höchstes besetztes Energieniveau (entspricht dem Valenzband) bzw.  
niedrigstes unbesetztes Energieniveau (entspricht dem Leitungsband) der Hauptsubstanz  
25 der löcherleitenden Mischschicht;
  - b)  $E_{Vblockp}$ ,  $E_{Cblockp}$ : höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. das niedrigste  
unbesetzte Energieniveau (Leitungsband) der löcherseitigen Blockschicht;
  - c)  $E_{Velp}$ ,  $E_{Celp}$ : höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. niedrigstes  
unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der elektrolumineszierenden Schicht (auf der  
30 Seite der Löcherinjektion) sind;
  - d)  $E_{Veln}$ ,  $E_{Celn}$ : höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. niedrigstes  
unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der elektrolumineszierenden Schicht (auf der  
Seite der Elektroneninjektion), wobei im typischen Falle einer elektrolumineszierenden

Schicht aus nur einer Schicht gilt:  $E_{Velp} = E_{Veln}$ ,  $E_{Celp} = E_{Celn}$ ;

e)  $E_{Vblockn}$ ,  $E_{Cblockn}$ : höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. niedrigstes unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der elektronenseitigen Blockschicht;

5 f)  $E_{Vn}$ ,  $E_{Cn}$ : höchstes besetztes Energieniveau (Valenzband) bzw. das niedrigste unbesetztes Energieniveau (Leitungsband) der Hauptschicht der elektronenleitenden Mischschicht;

wobei

g)  $E_{Vblockp} - E_{Velp} < 0,3 \text{ eV}$  ;  $E_{Cblockn} - E_{Celn} > -0,3 \text{ eV}$  ,

h)  $E_{Cblockp} > E_{Celp}$  ;  $E_{Vblockn} < E_{Veln}$  (größer/kleiner einige kT bei Raumtemperatur)

10 i) falls  $E_{Vp} > E_{Velp}$  bzw.  $E_{Cn} < E_{Celn}$  gilt, soll auch gelten:  $E_{Vp} > E_{Vblockp}$  bzw.  $E_{Cn} < E_{Cblockn}$  (größer/kleiner einige kT bei Raumtemperatur).

13. Bauelement nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sich die genannten Energieniveaus auf einen zusammengeführten Zustand der Schichten beziehen.

15

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

1/4

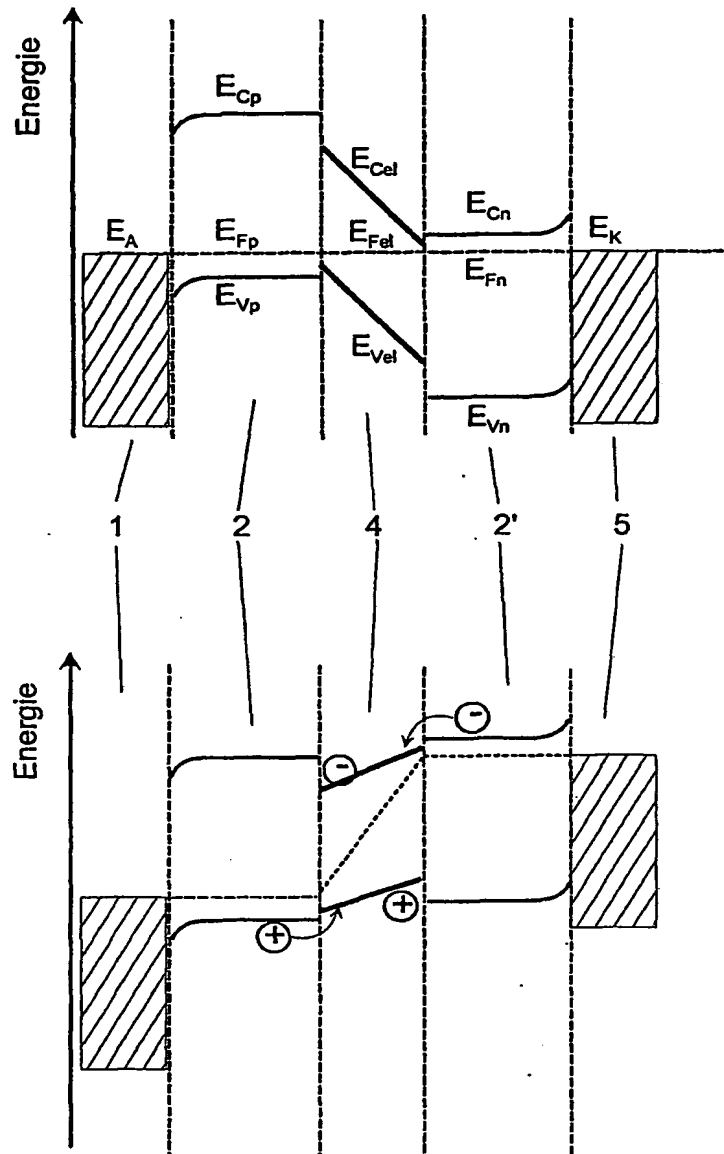
ohne externe  
Spannungmit  
Spannung

Bild 1

2/4

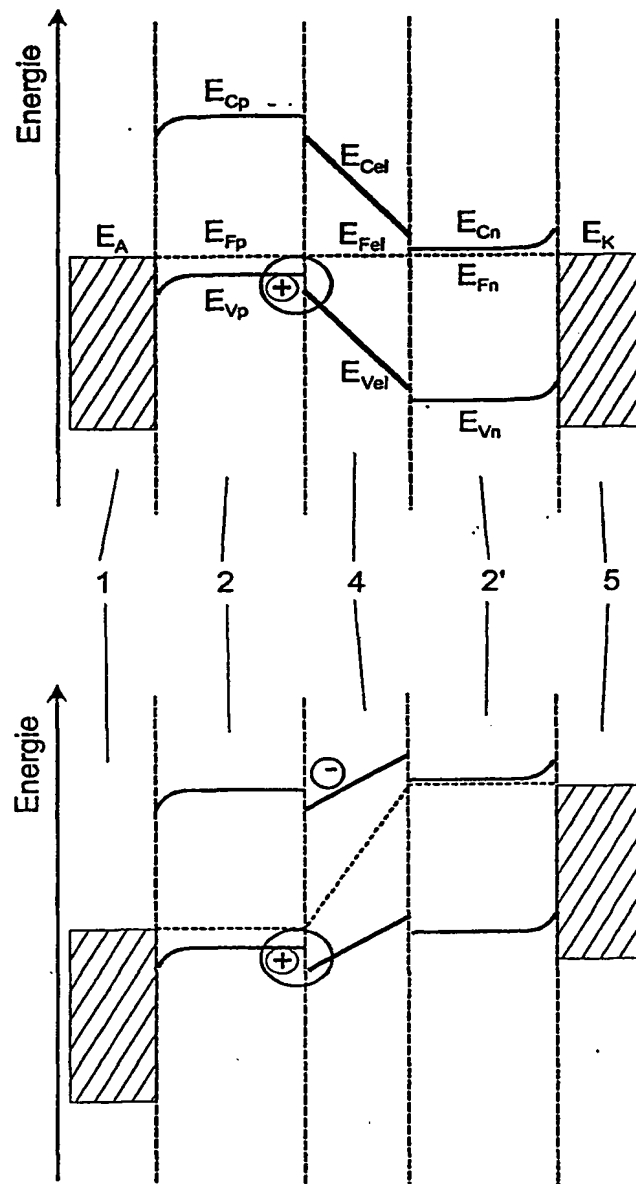
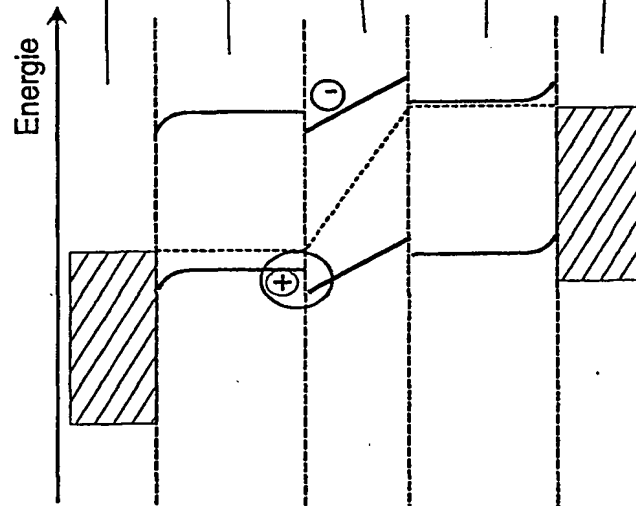
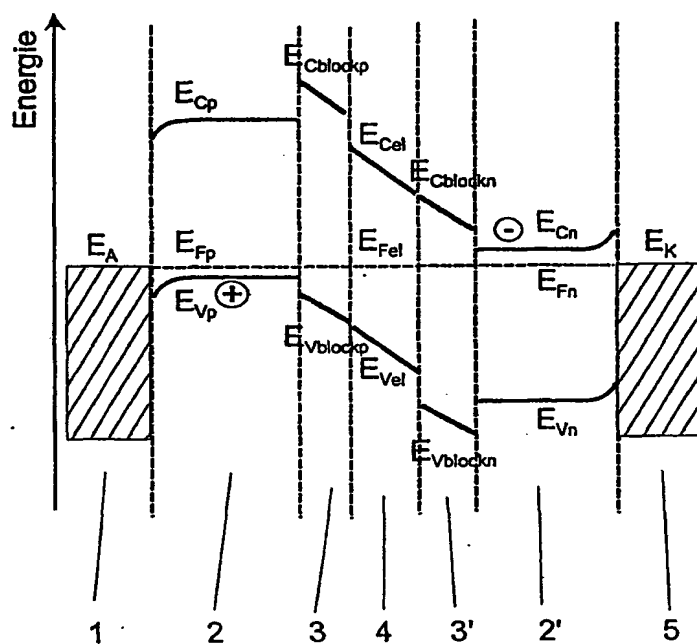
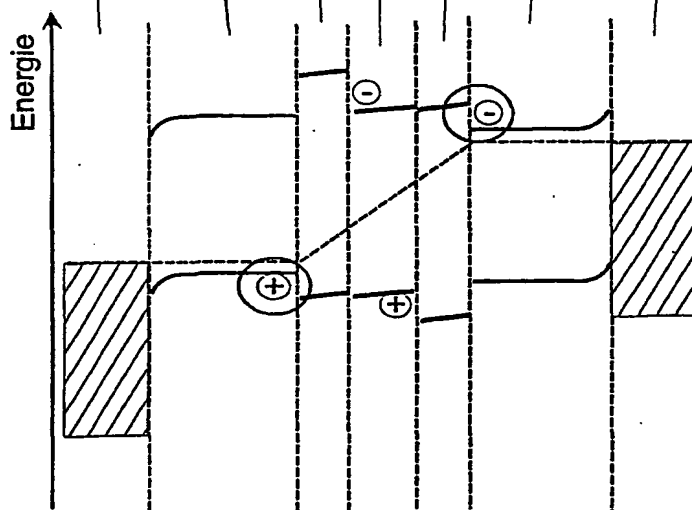
ohne externe  
Spannungmit  
Spannung

Bild 2

ohne externe Spannung



mit  
Spannung



### Bild 3



4/4

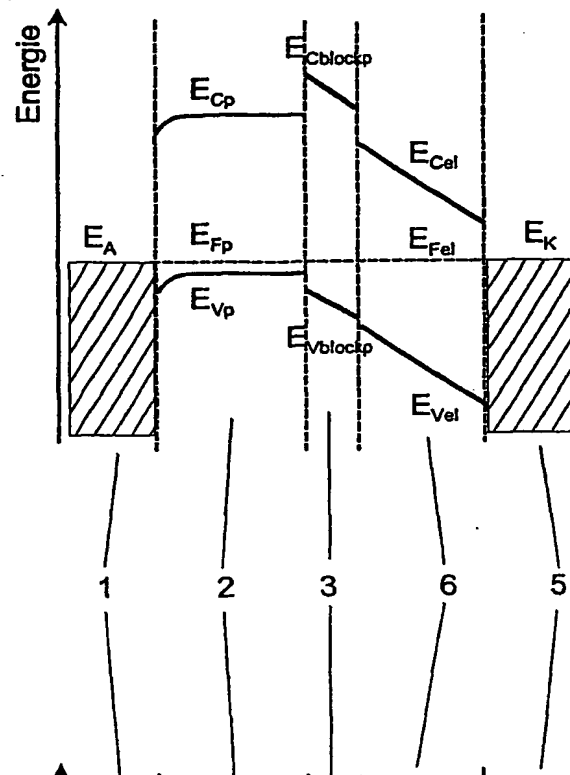
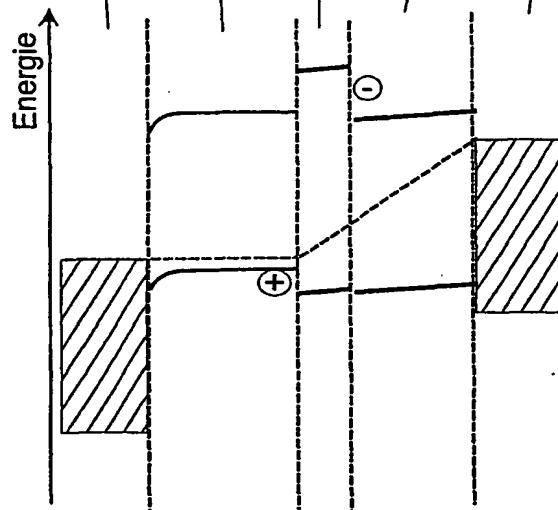
ohne externe  
Spannungmit  
Spannung

Bild 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
**PCT/DE 01/04422**

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
**IPC 7 H01L51/20**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
**IPC 7 H01L**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
**INSPEC, PAJ, WPI Data, EPO-Internal**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 017 118 A (SHARP KK) 5 July 2000 (2000-07-05) cited in the application abstract page 6, line 1-4	1-5,8,9
A	--- -/-	7,10-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**9 April 2002**

Date of mailing of the international search report

**16/04/2002**

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

**De Laere, A**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 01/04422

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAMAMORI A ET AL: "DOPED ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES HAVING A 650-NM-THICK HOLE TRANSPORT LAYER" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 72, no. 17, 27 April 1998 (1998-04-27), pages 2147-2149, XP000754421 ISSN: 0003-6951 the whole document	1,3,8,9
A		2,4,7, 10-13
X	BLOCHWITZ J ET AL: "LOW VOLTAGE ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES FEATURING DOPED PHthalOCYANINE AS HOLE TRANSPORT MATERIAL" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 73, no. 6, 10 August 1998 (1998-08-10), pages 729-731, XP000774933 ISSN: 0003-6951 page 731, column 1, line 8-30	1-3,7-9
Y	US 5 093 698 A (EGUSA SYUN) 3 March 1992 (1992-03-03) cited in the application abstract; figures 5-7	1-4,6,8, 9
A		5,7
Y	NODA T ET AL: "A BLUE-EMITTING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING A NOVEL EMITTING AMORPHOUS MOLECULAR MATERIAL, 5,5'-BIS(DIMESITYLBORYL)-2,2'- BITHIOPHENE" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, vol. 11, no. 4, 4 March 1999 (1999-03-04), pages 283-285, XP000802711 ISSN: 0935-9648 cited in the application the whole document	1-4,6,8, 9
A		5,10-13
A	HUNG L S ET AL: "ENHANCED ELECTRON INJECTION IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES USING AN Al/LiF ELECTRODE" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 70, no. 2, 13 January 1997 (1997-01-13), pages 152-154, XP000680570 ISSN: 0003-6951 abstract	6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 01/04422

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1017118	A	05-07-2000	JP	2000196140 A	14-07-2000
			EP	1017118 A2	05-07-2000
US 5093698	A	03-03-1992	EP	0498979 A1	19-08-1992

PCI/DE 01/04422

IPK 7 H01L51/20

IPK 7 H01L

INSPEC, PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## De Laere, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YAMAMORI A ET AL: "DOPED ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES HAVING A 650-NM-THICK HOLE TRANSPORT LAYER" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 72, Nr. 17, 27. April 1998 (1998-04-27), Seiten 2147-2149, XP000754421 ISSN: 0003-6951 das ganze Dokument	1,3,8,9
A		2,4,7, 10-13
X	BLOCHWITZ J ET AL: "LOW VOLTAGE ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES FEATURING DOPED PHthalOCYANINE AS HOLE TRANSPORT MATERIAL" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 73, Nr. 6, 10. August 1998 (1998-08-10), Seiten 729-731, XP000774933 ISSN: 0003-6951 Seite 731, Spalte 1, Zeile 8-30	1-3,7-9
Y	US 5 093 698 A (EGUSA SYUN) 3. März 1992 (1992-03-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Abbildungen 5-7	1-4,6,8, 9
A		5,7
Y	NODA T ET AL: "A BLUE-EMITTING ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING A NOVEL EMITTING AMORPHOUS MOLECULAR MATERIAL, 5,5'-BIS(DIMESITYLBORYL)-2,2'- BITHIOPHENE" ADVANCED MATERIALS, VCH VERLAGSGESELLSCHAFT, WEINHEIM, DE, Bd. 11, Nr. 4, 4. März 1999 (1999-03-04), Seiten 283-285, XP000802711 ISSN: 0935-9648 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-4,6,8, 9
A		5,10-13
A	HUNG L S ET AL: "ENHANCED ELECTRON INJECTION IN ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DEVICES USING AN Al/LiF ELECTRODE" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, Bd. 70, Nr. 2, 13. Januar 1997 (1997-01-13), Seiten 152-154, XP000680570 ISSN: 0003-6951 Zusammenfassung	6

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffen

i, die zur selben Patentfamilie gehören

Ir — iales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04422

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1017118	A	05-07-2000	JP	2000196140 A	14-07-2000
			EP	1017118 A2	05-07-2000
US 5093698	A	03-03-1992	EP	0498979 A1	19-08-1992